



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I858247 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：110111778

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08K5/11 (2006.01)

C08L101/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/04/02 南韓

10-2020-0040521

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：金顯圭 KIM, HYUN KYU (KR)；文正周 MOON, JEONG JU (KR)；鄭錫琥 JEONG, SEOK HO (KR)；崔佑赫 CHOI, WOO HYUK (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 109603912A

US 2975152A

審查人員：李秉宸

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

(57)摘要

本發明關於一種以四酯為底質的塑化劑組成物，其特徵在於其包含衍生自己酸異構物混合物與四醇之酯化反應的產物，其中己酸異構物混合物的分支度為 2.0 或更低。若將塑化劑組成物應用到樹脂，則可保持在與應用傳統塑化劑的情況相比時相等或更好水平的塑化效率和吸收速率，以及可顯著地改善機械性質、抗遷移性、應力遷移和損失性質。

The present invention relates to a tetraester-based plasticizer composition characterized in including a product derived from esterification reaction of an isomer mixture of hexanoic acid and a tetraol, wherein the degree of branching of the isomer mixture of hexanoic acid is 2.0 or less. If the plasticizer composition is applied to a resin, plasticization efficiency and absorption rate may be maintained to equal or better levels when compared to a case applying the conventional plasticizer, and mechanical properties, migration resistance, stress migration and loss properties may be markedly improved.



I858247

【發明摘要】

【中文發明名稱】

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

【英文發明名稱】

PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION
INCLUDING THE SAME

【中文】

本發明關於一種以四酯為底質的塑化劑組成物，其特徵在於其包含衍生自己酸異構物混合物與四醇之酯化反應的產物，其中己酸異構物混合物的分支度為2.0或更低。若將塑化劑組成物應用到樹脂，則可保持在與應用傳統塑化劑的情況相比時相等或更好水平的塑化效率和吸收速率，以及可顯著地改善機械性質、抗遷移性、應力遷移和損失性質。

【英文】

The present invention relates to a tetraester-based plasticizer composition characterized in including a product derived from esterification reaction of an isomer mixture of hexanoic acid and a tetraol, wherein the degree of branching of the isomer mixture of hexanoic acid is 2.0 or less. If the plasticizer composition is applied to a resin, plasticization efficiency and absorption rate may be maintained to equal or better levels when compared to a case applying the conventional plasticizer, and mechanical properties, migration resistance, stress migration and loss properties may be markedly improved.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

【英文發明名稱】

PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION
INCLUDING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明關於一種包含以四酯為底質的組成物(tetraester-based composition)之塑化劑組成物；以及關於一種含彼之樹脂組成物。

[相關申請案之交叉參照]

【0002】本案基於2020年4月2日申請之韓國專利申請案第10-2020-0040521號請求優先權的權益，該案的整體內容以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

【0003】通常，塑化劑是透過醇與多元羧酸(諸如鄰苯二甲酸或己二酸)的反應來形成相應酯而獲得。另外，考慮關於對人體有害之以鄰苯二甲酸酯為底質(phthalate-based)的塑化劑之國內和國際法規，正持續研究可替代以鄰苯二甲酸酯為底質的塑化劑，諸如以對苯二甲酸酯為底

質 (terephthalate-based) 的塑化劑、以己二酸酯為底質 (adipate-based) 的塑化劑和以其他聚合物為底質的塑化劑之塑化劑組成物

【0004】同時，不論產業類型，包含地板材料、壁紙、軟質和硬質片等的塑溶膠 (plastisol) 類型產業、壓延類型產業、或擠出/射出複合 (extrusion/injection compound) 類型產業，對環境友善產品的需求都日漸增加。為了增強成品的品質性質、可加工性 (processability)、和生產力，考慮到變色、遷移、機械性質等，必須使用適當的塑化劑。

【0005】根據在各種應用領域中產業類型所需的性質，諸如抗拉強度 (tensile strength)、伸長率 (elongation rate)、耐光性、遷移、膠凝性質 (gelling property) 和吸收速率 (absorption rate)，而將諸如塑化劑、填料、穩定劑、減黏劑、分散劑、消泡劑、發泡劑等輔助材料與聚氯乙烯 (PVC) 樹脂混合。

【0006】例如，在應用其於可應用至 PVC 之塑化劑組成物當中係相對便宜且廣泛使用的對苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP) 的情況下，硬度或溶膠黏度高、塑化劑之吸收速率相對慢，且遷移及應力遷移 (stress migration) 不良。

【0007】作為對上述限制的改善，可考慮將與丁醇之間的轉酯化產物 (以包括 DEHP 的組成物形式) 應用作為塑化劑。在此情況下，改善了塑化效率，但揮發損失 (volatile loss) 或熱安定性不良，且機械性質略有劣化，因

而在數種物理性質上需要改善。據此，目前除了採用透過與第二塑化劑混合來彌補該等缺陷之方法外，沒有其他解決方案。

【0008】然而，在應用第二塑化劑之情況下會有產生如下之非預期缺陷的缺點：難以預測物理性質的改變、該應用可能變成提高產品單位成本的因素、除特殊情況以外，對性質的改善不明顯；以及可能會出現關於與樹脂之相容性的問題。

【0009】另外，若使用例如偏苯三酸三(2-乙基己基)酯或偏苯三酸三異壬酯的材料作為以偏苯三酸酯為底質的產品(trimellitate-based product)以改善DEHTP產品的不良遷移及損失性質，儘管可能改善遷移或損失性質，卻可能劣化了塑化效率，而且鑒於為了提供樹脂適當的塑化效果必須注入大量該材料，使得該產品的單價變得相對較高，從而使產品的商業化變得不可能。

【0010】據此，有必要開發可解決傳統之以鄰苯二甲酸酯為底質產品之環境問題的產品、或可改善以鄰苯二甲酸酯為底質產品之環境問題的環境友善產品之不良物理性質的產品。

【發明內容】

技術課題

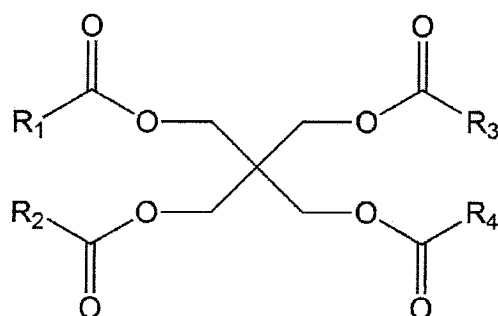
【0011】本發明針對提供一種塑化劑組成物，其藉由在塑化劑組成物中包含以四酯為底質的組成物(其為衍生自

己酸異構物混合物與四醇之酯化的產物)而可保持在與應用傳統塑化劑的情況相比時相等或更好的塑化效率和吸收速率，以及可顯著地改善機械性質、抗遷移性(migration resistance)、抗應力性(stress resistance)和損失性質。

技術方案

【0012】為解決該等課題，根據本發明之一實施態樣，提供一種包含以四酯為底質的組成物的塑化劑組成物，該以四酯為底質的組成物包含由一或多種下列式1表示之四酯(tetraester)，其中該四酯之烷基係衍生自具分支度(degree of branching)2.0或更低之己酸異構物混合物(isomer mixture)。

【0013】[式1]



【0014】式1中， R_1 至 R_4 各獨立地為正戊基、分支戊基或環戊基。

【0015】為了解決該等課題，根據本發明另一實施態樣，提供一種樹脂組成物，其包含：100重量份之樹脂；以及5至150重量份的該塑化劑組成物。

【0016】樹脂可為選自由直鏈氯乙烯聚合物(straight

vinyl chloride polymer)、糊狀氯乙烯聚合物(paste vinyl chloride polymer)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚胺酯、天然橡膠和合成橡膠所組成群組中的一或多者。

有利效果

【0017】若在樹脂組成物中使用根據本發明一實施態樣之塑化劑組成物，則其可具有在與傳統塑化劑相比時相等或更好的塑化效率和吸收速率，以及可顯著地改善機械性質、抗遷移性、應力遷移和損失性質。

【實施方式】

實踐本發明的模式

【0018】基於發明人以最佳方式說明發明他可適當地定義術語之概念的原則下，應能理解本揭露及請求項中所使用之術語及用語不應解讀為具有常用或字典中所定義的含義，而是應與本發明的技術範疇一致地解讀之。

術語的定義

【0019】如本揭露中所用，術語「組成物」包含材料的混合物，這包含對應組成物以及從對應組成物之材料形成的反應產物及分解產物。

【0020】如本揭露中所用，前綴詞「異-」意指其中具有一個碳原子的甲基作為支鏈與烷基的主鏈組合的烷

基，並且通常可意指其中在烷基的末端組合有甲基分支的烷基，但在本揭露中，除非以其他方式而不存在單獨的烷基，否則「異-」可用作其中甲基或乙基作為支鏈，包括其末端，與主鏈組合之烷基的總稱。

【0021】如本揭露中所用，術語「異構物」並非意在區分所有含義的異構物，而是意在區分結構異構物，亦即，術語「異構物」意指具有相同碳數但不同鍵結結構的異構物之間的關係，並意在於這兩者間作區分，而不是意指其為立體異構物(諸如鏡像異構物和非鏡像異構物)的材料。

【0022】如本揭露中所用，術語「直鏈氯乙烯聚合物(straight vinyl chloride polymer)」可為已經通過懸浮聚合作用、總體聚合作用等聚合的一類氯乙烯聚合物，並且可指具有其中分佈有大量之孔的多孔粒子形狀且具有幾十到幾百微米大小、無內聚力(no cohesiveness)並且具優異流動性的聚合物。

【0023】如本揭露中所用，術語「糊狀氯乙烯聚合物(paste vinyl chloride polymer)」可為已經通過微懸浮聚合作用、微種晶聚合作用(micro-seeded polymerization)、乳液聚合作用等聚合的一類氯乙烯聚合物，並且可指具幾十到數千奈米大小且無孔的細小粒子、內聚力及不良流動性的聚合物。

【0024】本發明中的術語「包括」和「具」及其衍生詞無意排除視需要之額外組分、步驟、或程序的存在，無

論這些術語是否被明確揭示。為了避免任何不確定性，除非另有相反描述，否則藉由使用術語「包括」請求的所有組成物，包含聚合物或其他材料，可包含視需要之額外添加劑、助劑、或化合物。相反地，術語「基本上由~所組成」排除對於可操作性不是必要的那些，並且從視需要之後續描述的範疇中排除視需要之其他組分、步驟、或程序。術語「由~所組成」排除未具體描述或說明之視需要的組分、步驟、或程序。

量測方法

【0025】在本揭露中，藉由使用Agilent Co.的氣相層析術儀器(產品名：Agilent 7890 GC，柱：HP-5，載氣：氮氣(2.4ml/min流速)，檢測器：F.I.D.，注入體積：1 μ L，初始值：70 $^{\circ}$ C /4.2min，終值：280 $^{\circ}$ C /7.8min，程式速率：15 $^{\circ}$ C /min)的氣相層析術量測，進行組成物中組分的含量分析。

【0026】在本揭露中，「硬度」意指在25 $^{\circ}$ C下的蕭氏(Shore)硬度(蕭氏「A」和/或蕭氏「D」)，並且是使用ASTM D2240以3T 10s條件測量。硬度可為評估塑化效率的指標，其值愈低，塑化效率愈佳。

【0027】在本揭露中，「抗拉強度」是根據ASTM D638法而藉由使用U.T.M的測試設備(製造商：Instron，型號：4466)，以200 mm/min的十字頭速度(1T)拉伸試樣，測量試樣破裂的時間點，並如下計算來獲得。

【0028】抗拉強度(kgf/cm²)=負載值(kgf)/厚度(cm)×寬度(cm)

【0029】在本揭露中，「伸長率」是根據ASTM D638方法而藉由使用U.T.M以200mm/min的十字頭速度(1T)拉伸試樣，測量試樣破裂的時間點，並如下計算來獲得。

【0030】伸長率(%)=拉長之後的長度/初始長度×100

【0031】在本揭露中，「遷移損失」是根據KSM-3156獲得，藉由KSM-3156獲得厚度為2 mm或更大之試樣，將玻璃板附著至試樣兩側且施加1 kgf/cm²之負載。將試樣靜置於熱空氣對流型烘箱(80℃)中72小時，然後從中取出並在室溫下冷卻4小時。然後，移除附著至試樣兩側的玻璃板，測量玻璃板及試樣板靜置於烘箱中之前及之後的重量，且並如下計算遷移損失。

【0032】遷移損失(%)={[(初始試樣的重量)-(靜置於烘箱中後試樣的重量)]/(初始試樣的重量)}×100

【0033】在本揭露中，「揮發損失(volatile loss)是藉由在80℃加工試樣72小時，然後測量試樣的重量來獲得。

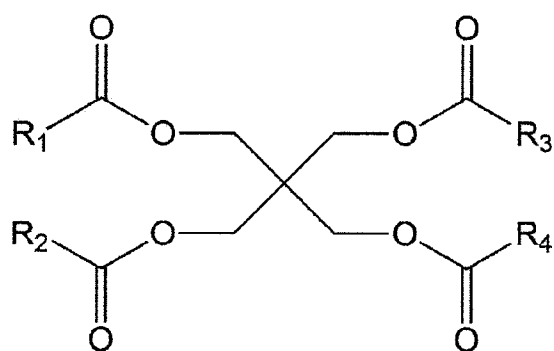
【0034】揮發損失(wt%)={[(初始試樣的重量)-(加工後試樣的重量)]/(初始試樣的重量)}×100

【0035】在各種量測條件下，溫度、轉速、時間等條件的細節可根據狀況而稍有改變，且若條件不同，量測方法及其條件需分開指明。

【0036】下文中將更詳細解釋本發明以助理解本發明。

【0037】根據本發明之一實施態樣，一種塑化劑組成物包含以四酯為底質的組成物，該以四酯為底質的組成物含有一或多種下式1的四酯，且該四酯之烷基係衍生自具分支度2.0或更低之己酸異構物混合物。

【0038】[式1]



【0039】式1中， R_1 至 R_4 各獨立地為正戊基、分支戊基或環戊基。

【0040】以四酯為底質的組成物可為藉由己酸異構物混合物與季戊四醇(其為四醇)之間的酯化反應所生產之產物，因而該以四酯為底質的組成物係衍生自具帶6個碳原子(包含羰基的中心碳)的碳鏈的羧酸。據此，可將具5個碳原子的直鏈、支鏈或脂環族烷基應用來作為式1的 R_1 至 R_4 。

【0041】根據本發明一實施態樣的塑化劑組成物包含含有一種或多種由式1表示之四酯的以四酯為底質的組成物，但於最終得到之以四酯為底質的組成物中之四酯的數目可根據應用於酯化反應的己酸異構物混合物中所含己酸的數目來確定。例如，若在己酸異構物混合物中包含2種異構物，則在塑化劑組成物中可包含至少5種四酯，而若

在己酸異構物混合物中包含3種異構物，則在塑化劑組成物中可包含至少15種四酯。

【0042】在根據本發明一實施態樣之以四酯為底質的組成物中，特別地，應用了具6個碳原子的烷基羧酸，亦即己酸，並且若是作為塑化劑使用，其塑化效率與機械性質間的平衡在與應用具有不同碳數的情況相比可為優異。若是應用具5或更少個碳原子的烷基羧酸，則機械性質和應力遷移可能不良，而若是應用具7或更多個碳原子的烷基羧酸，則塑化效率可能不良，吸收速率可能會很慢，並且可加工性可能顯著劣化。

【0043】另外，考慮到以四酯為底質的組成物中所含的四酯是其中存在4個酯基的化合物，若是作為塑化劑使用，其與樹脂的相容性可為優異，與其他添加劑的混溶性(miscibility)可為優異，並且因為分子可由於大量的酯基而固定在聚合物鏈中，所以抗遷移性和抗應力性可為優異，以及塑化效率可為優異。

【0044】此外，不同於苯環存在於分子中的情況(例如以石油為底質塑化劑)，四酯的苯環不是存在於分子中，而且四酯被歸類為環境友好塑化劑，但卻被評價為即使在與以石油為底質塑化劑相比時也具有優異的性能。這可以理解成該塑化劑是從多元醇和一元羧酸之間的反應製備的，這不同於從多元酸和一元醇之間的反應製備的傳統塑化劑。

【0045】根據本發明一實施態樣之以四酯為底質的組

成物除了於組成物中包含四酯之外，還可包含三酯和二酯，而三酯和二酯的混合物重量相對於以四酯為底質的組成物的總重量可為20.0wt%或更低。三酯和二酯的混合物重量可為較佳地10.0wt%或更低，更佳地5.0wt%或更低，甚至更佳地1.0wt%或更低。然而本文以四酯為底質的組成物中所含的三酯和二酯意指衍生自己酸與季戊四醇間反應的副產物，而不是意指包含偏苯三酸酯、對苯二甲酸酯、間苯二甲酸酯、檸檬酸酯等其他類型的酯類化合物。

【0046】根據本發明一實施態樣之以四酯為底質的組成物中的烷基係衍生自具分支度2.0或更低，較佳地具分支度1.5或更低，1.3或更低，1.2或更低，或1.0或更低之己酸異構物混合物。另外，分支度可為0.1或更高、0.2或更高、0.3或更高。烷基可藉由酯化反應衍生自己酸異構物混合物，且即使轉變成以四酯為底質的組成物，仍可保持分支度。

【0047】在此，分支度可意指鍵結至組成物中所含材料的烷基有多少分支碳原子，並且可根據相應材料的重量比率來確定。例如，若是己酸混合物中包含有60wt%的1-己酸、30wt%的2-甲基戊酸和10wt%的2-乙基丁酸，則羧酸的分支碳原子數分別為0、1和2，故分支度可藉由 $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2)] / 100$ 計算，並可為0.5。

【0048】特別地，根據所有烷基中支鏈烷基的存在比率程度的特徵，進一步地，根據支鏈烷基中特定支鏈烷基的存在比率程度的特徵，可甚至更好地控制塑化效率與抗

遷移性/損失性質的物理性能質的平衡，可最佳化可加工性，可顯著改善諸如抗拉強度和伸長率之機械性質和抗應力性，此乃由於在組成物中所含複數個四酯間的相互作用所致。

【0049】由此，可完成完全無環境問題並同時相較於傳統之以鄰苯二甲酸酯為底質產品具顯著改善的抗拉強度的產品，以及可完成相較於傳統之以對苯二甲酸酯為底質產品具顯著改善的抗遷移性和抗應力性並相較於傳統商業產品大幅改善物理性質間的平衡及大幅增加這些物理性質的等級之產品。

【0050】根據本發明一實施態樣，為了最佳化地且較佳地完成上述效果，己酸異構物混合物可基本上包含2-甲基戊酸和3-甲基戊酸。藉由在異構物混合物中基本上包含這兩種異構物，可在甚至更高的再現性下達成上述效果。

【0051】另外，除了包含2-甲基戊酸和3-甲基戊酸之外，己酸異構物混合物可進步一包含1-己酸和環戊基甲酸。對於1-己酸，若是添加量增加，則特定性質可能傾向於改善，但需要考慮吸收速率或塑化效率之可加工性來控制該量，這也同樣適用於環戊基甲酸。

【0052】根據本發明一實施態樣，相對於總共100重量份的混合物，己酸異構物混合物中之分支己酸的含量可為20重量份或更多、30重量份或更多、40重量份或更多、50重量份或更多，且95重量份或更少、90重量份或更少、85重量份或更少、80重量份或更少或70重量份或更少。

【0053】另外，相對於總共100重量份的己酸異構物混合物，1-己酸的含量可為80重量份或更少、70重量份或更少、60重量份或更少、50重量份或更少，且5重量份或更多、10重量份或更多、15重量份或更多、20重量份或更多或25重量份或更多。

【0054】支鏈型和直鏈型的含量可根據應用來作為塑化劑之以四酯為底質的組成物的用途而適當地控制，並透過控制該比率可達成所要完成的物理性質。

【0055】此外，異構物混合物可以進一步包含環戊基甲酸，並且在這種情況下，相對於總共100重量份的異構物混合物，環戊基甲酸的含量可為30重量份或更少。較佳地，環戊基甲酸的含量可為20重量份或更少、10重量份或更少。在環戊基甲酸的情況下，只有在實際包含的情況，可達成可加工性的改善和物理性質的改善，並且可考慮根據其他異構物的相對量減少之物理性能的劣化來控制其量。

【0056】在己酸異構物混合物(其決定根據本發明一實施態樣之以四酯為底質的組成物的分支度)中，可包含各種異構物，通常包含已提到的四種類型的異構物，但不排除其他異構物的存在。

【0057】製備根據本發明之一實施態樣的塑化劑組成物之方法是本領域中熟知的方法，且可應用可製備上述塑化劑組成物之任何方法，而無特殊限制。

【0058】亦即，藉由適當地控制酯化反應，可製備根

據本發明的塑化劑組成物，且例如，包含以四酯為底質的組成物的塑化劑組成物可藉由己酸異構物混合物與四醇(亦即季戊四醇)的直接酯化反應而製備。

【0059】根據本發明之一實施態樣的塑化劑組成物為藉由適當地實施酯化反應所製備之材料，而且只要上述條件被滿足，特別地，若是異構物混合物中之分支己酸的比率受到控制，則對製備方法並無特殊限制。

【0060】例如，直接酯化反應可藉由下述實施：於氮氣氛下注入己酸異構物混合物與季戊四醇、添加觸媒和反應之步驟；移除未反應醇及中和未反應酸之步驟；以及藉由在減壓下蒸餾而脫水和過濾之步驟。

【0061】己酸異構物混合物(亦即一元羧酸)在所製備的組合物中可產生決定組分比率的主要作用，並且可應用與四醇(例如季戊四醇)的莫耳比率為4:1之理論莫耳比率。若以大於該莫耳比率的比率額外地注入己酸異構物混合物，則可能有助於增加反應速率。在這種情況下，己酸異構物混合物的額外注入量相對於己酸異構物混合物的當量可為500莫耳%(mol%)或更低、400mol%或更低、或300mol%或更低，較佳地200mol%或更低或100mol%或更低。

【0062】觸媒可為例如選自下列中之至少一者或多者：酸觸媒，諸如硫酸、鹽酸、磷酸、硝酸、對甲苯磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸、及硫酸烷酯；金屬鹽，諸如乳酸鋁、氟化鋰、氯化鉀、氯化銫、氯化鈣、

氯化鐵、及磷酸鋁；金屬氧化物，諸如雜多酸(heteropoly acid)；天然/合成沸石；陽離子和陰離子交換樹脂；以及有機金屬，諸如鈦酸四烷酯及其聚合物。於一具體實施態樣中，觸媒可使用鈦酸四烷酯。較佳地，作為具有低活化溫度之酸觸媒，對甲苯磺酸、甲磺酸可為適合的。

【0063】觸媒使用量可根據其類型有不同，且例如，均相觸媒的使用量可在基於100wt%的總反應物計的0.01至5.00wt%、0.01至3.00wt%、0.1至3.0wt%或0.1至2.0wt%範圍中；而非均相觸媒的使用量可在基於反應物總量計的5至200wt%、5至100wt%、20至200wt%、或20至150wt%。

【0064】在此情況下，反應溫度可在100至280℃、100至250℃、或100至230℃範圍中。

【0065】根據本發明另一實施態樣，提供了一種包含上述塑化劑組成物和樹脂的樹脂組成物。

【0066】樹脂可使用本領域中熟知的樹脂。例如，可使用選自由下列所組成之群組中之一或多者的混合物：直鏈氯乙烯聚合物、糊狀氯乙烯聚合物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚胺酯、天然橡膠、合成橡膠和熱塑性彈性體，但不限於此。

【0067】基於100重量份的樹脂計，塑化劑組成物的含量可為5至150重量份，較佳地5至130重量份，或10至120重量份。

【0068】一般來說，可將使用塑化劑組成物的樹脂透過熔融加工(melt processing)或塑溶膠加工(plastisol

processing)製成樹脂產品，並且可根據各聚合作用方法的不同來生產藉由熔融加工的樹脂和來自塑溶膠加工的樹脂。

【0069】例如，於熔融加工使用氯乙烯聚合物的情況中，是藉由懸浮聚合作用等製備具大平均粒徑的固相樹脂粒子並使用之，該氯乙烯聚合物被稱為直鏈氯乙烯聚合物。於塑溶膠加工使用氯乙烯聚合物的情況中，是藉由乳液聚合作用等製備呈微小樹脂粒子之溶膠態樹脂並使用之，該氯乙烯聚合物被稱為糊狀氯乙烯樹脂。

【0070】於直鏈氯乙烯聚合物之情況中，相對於100重量份之聚合物，塑化劑含量可較佳地在5至80重量份範圍，而於糊狀氯乙烯聚合物之情況，相對於100重量份之聚合物，塑化劑含量可較佳地在40至120重量份範圍。

【0071】樹脂組成物可進一步包括填料。基於100重量份之樹脂計，填料可為0至300重量份，較佳地50至200重量份，更佳地100至200重量份。

【0072】填料可使用本領域熟知的填料且無特別限制。例如，填料可為一或更多種選自由二氧化矽、碳酸鎂、碳酸鈣、硬木炭、滑石、氫氧化鎂、二氧化鈦、氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋁、矽酸鋁、矽酸鎂、和硫酸鋇所組成群組之混合物。

【0073】另外，有需要時，樹脂組成物可進一步包含其他添加劑，諸如穩定劑等。基於100重量份之樹脂計，其他添加劑(諸如穩定劑)之各者可為例如，0至20重量

份、較佳地1至15重量份。

【0074】穩定劑可使用，例如以鈣鋅為底質(Ca-Zn-based)的穩定劑，諸如鈣-鋅的複合硬脂酸鹽，或以鋇-鋅為底質(Ba-Zn-based)的穩定劑，但無特別限制。

【0075】可如上所述地將樹脂組成物應用於熔融加工和塑溶膠加工二者，且可將壓延加工(calendering processing)、擠出加工(extrusion processing)、或射出加工(injection processing)應用於熔融加工，可將塗覆加工(coating processing)等應用於塑溶膠加工。

實施例

【0076】下文中，將詳細地解釋實施態樣以具體解釋本發明。然而，本發明可用不同形式具體呈現，且不應解讀為受限於本文所提之實施態樣。而是提供此等實施態樣以使得本揭露徹底、完整，且向熟習此項技術領域中具有通常知識者充分傳達發明概念之範疇。

實施例1

【0077】向配備攪拌器、冷凝器和傾析器的反應器中，注入1160 g的1-己酸、272 g的季戊四醇、和5 g的甲磺酸，以及於根據原料的沸點和反應的轉化率將反應溫度控制在100℃至140℃範圍內的同時，在氮氣氛下實施並完成酯化反應。在移除未反應酸後，用鹼水溶液中和並清洗觸媒和產物，及純化未反應原料和水份，而最終獲得以四酯

為底質的塑化劑組成物。

實施例 2 至 11

【0078】除了改成注入下面表 1 中所述的具 6 個烷基碳原子的羧酸或其異構物混合物以取代非 1-己酸以外，以與實施例 1 相同的方式製備酯組成物，從而獲得實施例 2 至 11 之以四酯為底質的塑化劑組成物。

【0079】 [表 1]

編號	材料	重量比率
實施例 2	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	15/50/30/5
實施例 3	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	30/30/30/10
實施例 4	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	40/40/10/10
實施例 5	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	30/40/20/10
實施例 6	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	30/50/5/15
實施例 7	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	50/40/2/8
實施例 8	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	60/30/8/2
實施例 9	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	40/50/10
實施例 10	2-MPA/3-MPA/1-HA/CPMA	30/40/30
實施例 11	2-MPA/3-MPA/1-HA	40/50/10

【0080】 * 2-MPA：2-甲基戊酸

【0081】 * 3-MPA：3-甲基戊酸

【0082】 * 1-HA：1-己酸

【0083】 * CPMA：環戊基甲酸

比較例 1

【0084】使用鄰苯二甲酸二辛酯 (DOP, LG Chem,) 作為塑化劑。

比較例 2

【0085】使用鄰苯二甲酸二異壬酯(DINP, LG Chem,)作為塑化劑。

比較例 3

【0086】使用 LG Chem 的產品 GL300，以及對苯二甲酸二辛酯作為塑化劑。

比較例 4

【0087】使用 LG Chem 的產品 GL520，以及對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸丁辛酯和對苯二甲酸二辛酯的混合物作為塑化劑。

比較例 5

【0088】使用 LG Chem 的產品 GL330T，以及對苯二甲酸二辛酯和檸檬酸三丁酯的混合物作為塑化劑。

比較例 6

【0089】使用 LG Chem 的產品 BET，以及衍生自三羥甲基丙烷、2-乙基己酸和苯甲酸的酯化的產物作為塑化劑。

比較例 7

【0090】使用 Perstorp Co. 的產品 Pevalen，以及衍生

自戊酸和季戊四醇的酯化的產物作為塑化劑。

比較例 8

【0091】向配備攪拌器、冷凝器和傾析器的反應器中，注入1350 g的正庚酸、272 g的季戊四醇、和5 g的甲磺酸，以及於根據原料的沸點和反應的轉化率將反應溫度控制在100℃至140℃範圍內的同時，在氮氣氛下實施並完成酯化反應。在移除未反應酸後，用鹼水溶液中中和並清洗觸媒和產物，及純化未反應原料和水份，而最終獲得以四酯為底質的塑化劑組成物。

實驗例 1：片材(sheet)性能的評估

【0092】藉由使用實施例和比較例的塑化劑，根據ASTM D638以及下面之配方和製造條件製造試樣。

【0093】(1)配方：100重量份之直鏈氯乙烯聚合物(LS100S)、50重量份之塑化劑及3重量份之穩定劑(BZ-153T)

【0094】(2)混合：於98℃下以700 rpm混合

【0095】(3)試樣之製造：藉由以輥磨機(roll mill)於165℃加工4分鐘，並以壓力機(press)於180℃加工2.5分鐘(低壓)及2分鐘(高壓)，而製備1T、2T及3T片材

【0096】(4)測試項目

【0097】1)硬度：使用ASTM D2240，在25℃下使用3T試樣測量蕭氏硬度(蕭氏「A」及「D」)10秒。若該值

小，則塑化效率評價為優異。

【0098】 2)抗拉強度：藉由ASTM D638方法，使用U.T.M的測試設備(製造商：Instron，型號：4466)，以200 mm/min的十字頭速度拉伸試樣，並測量1T試樣破裂的時間點。如下計算抗拉強度。

【0099】 抗拉強度(kgf/cm²)=負載值(kgf)/厚度(cm)×寬度(cm)

【0100】 3)伸長率量測：藉由ASTM D638方法，使用U.T.M的測試設備，以200 mm/min的十字頭速度拉伸試樣，並測量1T試樣破裂的時間點。如下計算伸長率。

【0101】 伸長率(%)=拉長之後的長度/初始長度×100

【0102】 4)遷移損失量測：根據KSM-3156，獲得具有2 mm或更大厚度的試樣，將玻璃板附接至1T試樣的二側，並對其施加1 kgf/cm²的負載。將試樣靜置在熱空氣對流型烘箱(80℃)中72小時，然後從中取出並在室溫下冷卻4小時。然後，測量從其移除附接至其二側上的玻璃板後的試樣板的重量，此係測量玻璃板與試樣板靜置於烘箱中之前與之後的重量，並如下計算計算遷移損失：

【0103】 遷移損失(%)={[(初始試樣的重量-靜置於烘箱中後試樣的重量)]/(初始試樣的重量)}×100

【0104】 5)揮發損失量測：將製備的試樣在80℃加工72小時並測量試樣的重量。

【0105】 揮發損失(wt%)={[(初始試樣的重量)-(加工後試樣的重量)]/(初始試樣的重量)}×100

【0106】 6)應力測試(抗應力性)量測：將具有2 mm厚度的試樣以彎曲狀態在23℃下靜置168小時後，觀察遷移程度(即，滲出程度(degree of oozing))。以數值記錄結果，且若該值愈接近0，則顯示優異性質。

【0107】 7)吸收速率量測：吸收速率係藉由測量使用行星式混合機(Brabender，P600)以73℃及60 rpm之條件混合樹脂與塑化劑直到混合機之轉矩穩定所耗費的時間來評估，以評估可加工性。根據優劣度，評估以1至5分來評價之，而優異者記為5分，不良者記為1分。

【0108】 (5)評估結果

【0109】 於下面表2中列出於測試項目的評估結果。

【0110】 [表2]

	硬度		抗拉強度 (kgf/cm ²)	伸長率 (%)	遷移損失 (%)	揮發損失 (%)	抗應力性	吸收速率
	(蕭氏A)	(蕭氏D)						
實施例 1	84.0	37.8	214.7	320.7	1.40	0.39	0	5
實施例 2	84.1	37.9	215.4	321.2	1.41	0.46	0	5
實施例 3	84.2	37.8	216.8	320.9	1.45	0.40	0	5
實施例 4	84.5	38.1	214.6	317.4	1.40	0.47	0.5	5
實施例 5	84.3	37.9	208.6	304.6	1.38	0.38	0.5	5
實施例 6	84.2	38.0	215.6	321.1	1.32	0.41	0	5
實施例 7	84.5	38.1	220.2	321.5	1.40	0.45	0.5	5
實施例 8	84.5	38.0	217.8	320.0	1.41	0.44	0.5	5
實施例 9	84.0	37.9	215.6	318.4	1.38	0.41	0	5
實施例 10	84.1	38.0	214.9	320.3	1.39	0.42	0.5	5
實施例 11	84.0	37.8	213.4	317.9	1.38	0.40	0.5	5
比較例 1	84.1	37.9	180.1	316.7	1.49	1.54	0	5
比較例 2	86.3	39.9	195.0	326.4	2.10	0.72	1.5	3
比較例 3	88.2	41.7	206.9	328.9	6.45	0.77	3.0	2
比較例 4	86.1	39.6	202.3	310.9	5.64	2.19	2.5	5
比較例 5	84.5	37.9	200.2	317.2	4.24	2.50	2.5	5
比較例 6	91.5	46.4	241.7	289.8	3.86	0.58	0.5	1
比較例 7	83.4	37.5	209.8	308.6	1.72	0.60	1.5	1
比較例 8	86.7	41.3	204.6	320.6	5.78	0.30	2.5	3

【0111】參見表2的結果，可以確認的是：就塑化效率、抗拉強度、伸長率、抗應力性、遷移損失、和揮發損失而言，與應用比較例1至8中塑化劑的情況相比，應用實施例1至11的塑化劑的情況一致且顯著地展現優異物理性質。特別地，可以確認的是：由優異的塑化效率和吸收速率水平可知，可加工性係優異的。另外，因為可以確認所有物理性質都達到與比較例1的塑化劑(其為具高性能但會引起致命環境問題的傳統塑化劑)所具物理性質相同或更好的水平，並且可以確認的是實施例的塑化劑都非常適合作為替代塑化劑。

【0112】此外，可以確認的是：比較例3至6(對應於作為以鄰苯二甲酸酯為底質的塑化劑的替代品而開發的傳統環境友善塑化劑)顯示出與抗遷移性和抗應力性相關的缺陷，但就抗遷移性和抗應力性而言，各實施例的塑化劑卻達成顯著改善的物理性質。

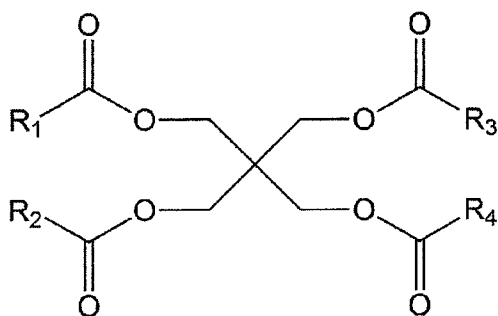
【0113】另外，透過比較例7和8可以確認的是：其中應用不是具6個碳原子而是具5或7個碳原子的羧酸之比較例7和8有不良的塑化效率和抗遷移性或不良的機械性質的缺陷，但其中應用具6個碳原子的羧酸之根據本發明的實施例都沒有顯示此等缺陷。此外，考慮到抗應力性和吸收速率，可以確認的是只有帶6個碳原子的情況顯示出改善效果，但對於帶5或7個碳原子的情況則顯示出不良的結果。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種包括以四酯為底質的組成物之塑化劑組成物，該以四酯為底質的組成物包括一或多種由下式 1 表示之四酯，

其中該四酯之烷基係衍生自具分支度 (degree of branching) 2.0 或更低之己酸異構物混合物 (isomer mixture)，

[式 1]



式 1 中， R_1 至 R_4 各獨立地為正戊基、分支戊基或環戊基，

其中該己酸異構物混合物包括環戊基甲酸。

【請求項 2】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸異構物混合物具 1.5 或更低的分支度。

【請求項 3】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸異構物混合物包括 2-甲基戊酸和 3-甲基戊酸。

【請求項 4】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸異構物混合物包括 1-己酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸和環戊基甲酸。

【請求項 5】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸

異構物混合物包括相對於總共 100 重量份的該混合物，20 至 95 重量份的分支己酸。

【請求項 6】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸異構物混合物包括相對於總共 100 重量份的該混合物，30 重量份或更少的環戊基甲酸。

【請求項 7】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中該己酸異構物混合物包括相對於總共 100 重量份的該混合物，80 重量份或更少的 1-己酸。

【請求項 8】如請求項 1 之塑化劑組成物，其中相對於該以四酯為底質的組成物的總重量，該以四酯為底質的組成物中所包括之三酯和二酯的混合物重量為 5.0wt% 或更少。

【請求項 9】一種樹脂組成物，其包括：100 重量份之樹脂；以及 5 重量份至 150 重量份的如請求項 1 之塑化劑組成物。

【請求項 10】如請求項 9 之樹脂組成物，其中該樹脂係選自由直鏈氯乙烯聚合物、糊狀氯乙烯聚合物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚胺酯、天然橡膠、和合成橡膠所組成群組中的一或多者。